

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **01-240689**

(43)Date of publication of application : **26.09.1989**

(51)Int.CI.

C23F 11/00

(21)Application number : **63-064784**

(71)Applicant : **KOBE STEEL LTD**

(22)Date of filing : **18.03.1988**

(72)Inventor : **TOYOSE KIKURO
HATANAKA KOICHI
FUKUI MASANOBU
MUKAI YOSHIKAZU**

(54) SURFACE TREATED ALUMINUM FIN MATERIAL FOR HEAT EXCHANGER AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture the present Al fin material having excellent workability without lowering its corrosion resistance by forming a corrosion- resistant organic film having specific thickness onto the surface of an Al thin plate, regulating the surface tension by corona discharge and forming a hydrophilic film thereon.

CONSTITUTION: An organic film contg. high corrosion resistance such as epoxy resin is formed onto the surface of an Al or Al alloy thin plate to $0.5\text{-}2.5\mu$ thickness. The organic film is then subjected to corona discharging treatment in such a manner that the surface tension is regulated to $\geq 55\text{dyne/cm}$ to improve its adhesion. A hydrophilic film having hydrophilic characteristics such as polyacrylic acid and polyvinyl alcohol is furthermore painted on the organic film by a roll coating method, etc., to bake at about $150\text{-}300^\circ\text{C}$. By this method, the surface treated Al fin material for a heat exchanger having no lowering of corrosion resistance even after working, having few working cracks and having excellent workability can be obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-240689

⑬ Int.Cl.

C 23 F 11/00

識別記号

庁内整理番号

6793-4K

⑭ 公開 平成1年(1989)9月26日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

⑮ 発明の名称 热交換器用表面処理アルミニウムフィン材及び同製造法

⑯ 特 願 昭63-64784

⑰ 出 願 昭63(1988)3月18日

⑱ 発明者 豊瀬 喜久郎 栃木県真岡市高勢町3丁目80-2

⑲ 発明者 畑中 孝一 栃木県真岡市大谷台町8

⑳ 発明者 福井 正信 栃木県真岡市大谷台町8

㉑ 発明者 向井 良和 栃木県真岡市大谷台町8

㉒ 出願人 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

㉓ 代理人 弁理士 中村 尚

明細書

1. 発明の名称

熱交換器用表面処理アルミニウムフィン材及び同製造法

2. 特許請求の範囲

(1) アルミニウム又はアルミニウム合金薄板の表面に、皮膜厚が $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ で高耐食性を有する有機皮膜が設けられ、且つ該有機皮膜表面がコロナ放電処理により表面張力が調整されており、その上に親水性皮膜が設けられていることを特徴とする熱交換器用表面処理アルミニウムフィン材。

(2) 前記親水性皮膜は、カルボニル基、カルボキシル基及びアミノ基のいずれかの親水基を有する化合物の重合体若しくは共重合体樹脂並びにこれらの混合物のいずれかよりなる請求項1記載のアルミニウムフィン材。

(3) 前記親水性皮膜は、カルボニル基及びカルボキシル基のいずれかを有する水溶性高分子とその樹脂固形分に対して2~5倍の範囲にあるケ

イ酸塩との混合物皮膜よりなる請求項1記載のアルミニウムフィン材。

(4) 前記親水性皮膜は、更に前記樹脂固形分に対して、1~50%の範囲でCa、Zn、Ti、Zr、Mo及びCrのいずれかの金属の塩を架橋剤として含む請求項2又は3記載のアルミニウムフィン材。

(5) アルミニウム又はアルミニウム合金薄板の表面処理において、高耐食性を有する有機皮膜を皮膜厚 $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の範囲で設け、次いで該有機皮膜にコロナ放電処理を施して表面張力を55dynes/cm以上とした後、親水性皮膜を設けることを特徴とする熱交換器用アルミニウムフィン材の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、熱交換器用表面処理アルミニウムフィン材の製造に係り、更に詳しくは、アルミニウム又はアルミニウム合金を表面処理した後、プレス成形加工されるプレコートタイプであって、し

かも耐食性、親水性及び成形性を具備した熱交換器用表面処理アルミニウムフィン材とその製造法に関する。

(従来の技術)

アルミニウム及びアルミニウム合金(以下、総称して「アルミニウム」と云う)は、熱伝導性がよく、また成形性にも優れることから熱交換器用フィン材として多用されている。

従来、アルミニウムフィン材は裸のままで使用されてきたが、近年、フィン表面に生成するいわゆる白錆の発生を防止したり、親水性を付与して結露水の水濡れ性を良好にし、通風抵抗の低下を図るために、表面処理を施すケースが増大している。

(発明が解決しようとする課題)

このため、従来より、これらの目的のために、特開昭59-185782号及び特開昭61-8598号に代表されるペーマイト処理、ケイ酸塩系処理のような無機系皮膜を構成する方法や、耐食性のある有機皮膜を構成した後、親水性の有機

ムフィン材とその製造法を提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

前記目的を達成するため、本発明者は、耐食性を有する有機下地皮膜層と親水性皮膜層との密着性を向上させる手段について研究研究を重ねた結果、第1層の耐食性有機皮膜にコロナ放電を適用することに想到した。

コロナ放電処理は、従来より、プラスチック、フィルムなどの接着に際して前処理として行われており、表面の接着性の向上に効果のあることが知られている。これは、コロナ放電処理により表面に極性基が生成し、接着剤の濡れ性が良好となるためと考えられている。この点に着目し、本発明者は、このコロナ放電による処理を親水性表面処理アルミニウムフィン材の表面処理として適用できないか検討を重ねた結果、耐食性を有する特定膜厚の第1層の有機皮膜を構成した後、これにコロナ放電を施し、次いで第2層の親水性皮膜を構成すれば、第2層の密着性が良く、親水

皮膜層を設ける方法などが行われている。

しかし乍ら、前者の方法では、親水性は良好なもの、無機系皮膜であるために成形加工により皮膜にクラックが発生し、耐食性が平板時よりも低下したり、金型が摩耗しやすいという問題がある。また、後者の方法では、樹脂皮膜の延性により加工による耐食性の低下は少ないものの、親水性皮膜と耐食性皮膜の層間密着性が悪く、親水性皮膜の流失によって親水性が経時劣化するという問題がある。

また、有機耐食性皮膜の上に上述のケイ酸塩系処理皮膜を形成する方法も行われているが、これも両者の層間密着性が悪く、親水性の持続性に劣る傾向があった。

本発明は、上記従来技術の問題点を解決するためになされたものであって、耐食性を有する有機下地皮膜層と親水性皮膜層との密着性を向上させることにより、耐食性及び成形性に優れ、金型摩耗も少ないという特性を維持しながら、更に親水持続性にも優れた熱交換器用表面処理アルミニウ

ムフィン材とその製造法を提供することを目的とするものである。

すなわち、本発明に係る熱交換器用表面処理アルミニウムフィン材は、アルミニウム又はアルミニウム合金薄板表面に、皮膜厚が0.5~2.5μmで高耐食性を有する有機皮膜が設けられ、且つ該有機皮膜表面がコロナ放電処理により表面張力が調整されており、その上に親水性皮膜が設けられていることを特徴とするものである。

また、上記アルミニウムフィン材の製造法は、アルミニウム又はアルミニウム合金薄板の表面処理において、高耐食性を有する有機皮膜を皮膜厚が0.5~2.5μmの範囲で設け、次いで該有機皮膜にコロナ放電処理を施して表面張力を55dyna/cm以上とした後、親水性皮膜を設けることを特徴とするものである。

以下に本発明を更に詳細に説明する。
まず、本発明における皮膜構成について説明する。

アルミニウム薄板表面に第1層を構成する有機

皮膜としては、高耐食性を有する有機皮膜であれば、いかなる樹脂系でもよいが、おだやかなコロナ放電処理により表面張力が増加し易い樹脂、例えば、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂等が望ましい。

但し、これら高耐食性を有する第1層皮膜の皮膜厚は0.5~2.5μmの範囲とする必要がある。これは、皮膜厚が0.5μm未満では、耐食性が十分ではなく、またコロナ放電処理効果が表面のみにとどまらず、皮膜を貫通して皮膜の連続性が失われ、耐食性が低下する傾向が大きくなるためであり、一方、2.5μmを超えると耐食性が飽和し、非経済的であるのみならず、熱交換の際、伝熱抵抗となり、熱交換効率に悪影響を及ぼす傾向が増大するためである。

次いで、このような第1層皮膜にコロナ放電処理を施すが、コロナ放電処理は第1層皮膜の表面張力が55dyne/cm以上となるように行う必要がある。これは、第2層の親水性皮膜との密着性を良好なものとし、親水性を長期に亘って維持する

ためであり、表面張力がこの値より小さくすると十分な親水持続性が得られないためである。

コロナ放電処理後に形成する第2層は、親水性皮膜層であれば特に制限されない。

例えば、①カルボニル基、カルボキシル基及びアミノ基のいずれかの親水基を有する化合物の重合体若しくは共重合体樹脂並びにこれらの混合物を使用することができる。親水基を有する高分子としては、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、マレイン酸共重合体等があげられる。これらの樹脂は、分子内に有する親水基により、表面の水濡れ性を良好とすると共にコロナ放電により活性化された第1層皮膜表面に強く密着するという特性を有している。

また、②カルボニル基及びカルボキシル基のいずれかを有する水溶性高分子と、その樹脂固形分に対して2~5倍のケイ酸塩との混合物を使用することもできる。このような水溶性高分子としては、ポリアクリル酸やマレイン酸共重合体が挙

げられ、またケイ酸塩としては、ケイ酸ソーダ、ケイ酸カリ、ケイ酸リチウムなどが挙げられる。ケイ酸塩は前述の樹脂中に分散して親水性を更に向上させる効果を有している。ケイ酸塩を上記範囲で添加するのは、この範囲であると皮膜は多孔質になり、優れた親水性を有するためであるが、添加量が2倍未満では表面が平滑化し、ケイ酸塩を添加した効果が出ないのみならず、成形時に透布されるプレス油がこれにくくなり、樹脂のみの場合よりも親水性が低下するので望ましくなく、また5倍を超えると皮膜の柔軟性が低下し、加工時にクラックやハガレ等の成形不良を発生し易くなるので望ましくない。

更には、前述のの又は②に架橋剤を添加したものを使用することもできる。架橋剤は、親水性皮膜の皮膜そのものの凝集力を向上させ、コロナ放電処理を施した第1層皮膜表面に生成した極性基と親水性皮膜の親水基の一部とを架橋させ、第1層と第2層の密着性をより強固なものとして、親水持続性を更に向上させるために添加するもので

ある。架橋剤としては、Ce、Zn、Ti、Zr、Mo、Cr等の多価金属の塩を使用した場合に良好な親水維持性が得られ、樹脂固形分に対して1~50%の範囲で添加する。1%未満では架橋剤を添加した効果が不十分であり、また50%を超えると架橋が過度すぎ、親水性が却って低下するので望ましくない。

このような親水性皮膜は、各々の混合液を処理浴として、ロールコート法、ディッピング法、ハケ塗り等の適宜方法により第1層皮膜表面に塗布し、適当な温度で焼付けて構成する。焼付温度は作業性等を考慮して決める必要があるが、150~300℃の範囲が望ましい。これは、150℃未満では第2層目の親水性皮膜の密着性が低下するためであり、300℃を超えるとアルミニウムの材料特性に悪影響を及ぼすためである。

なお、親水性皮膜の膜厚としては、前記①の親水性皮膜の場合は0.5~1.5μmの範囲、前記②の親水性皮膜の場合は0.1~0.3μmの範囲にあることが望ましい。いずれも下限値以下では

親水性が不十分となり、上限値以上では親水性が飽和し、これ以上の膜厚では不経済となるので望ましくない。

次に本発明の実施例を示す。

(実施例)

熱交換器用アルミニウムフィン材(JIS 1100 H26)の薄板(0.12mm厚)をアルカリ洗浄し、脱脂した後、第1表に示す表面処理を実施し、種々の皮膜を形成した。

得られたフィン材について、親水性、耐食性及び成形性について調査した結果を第1表に併記する。

なお、親水性は、流水8時間、室温乾燥16時間の乾湿サイクルを繰り返し、乾燥後の水濡れを調査した。

耐食性は、JIS Z 2371に規定される塩水噴霧試験により、塩水噴霧を240時間行った後の腐食の発生具合により評価した。なお、耐食性は平板のみならず、コルゲートフィン成形加工を行ったものについても調査し、腐食発生がないも

のを○、腐食が発生したものを×を付して評価した。

成形性は各表面処理フィン材をコルゲート成形加工し、カラー500個中の割れの発生数で評価した。

【以下余白】

第1表

順 位 区 分	表面処理				特性		
	第1層(耐食性皮膜)		第2層(親水性皮膜)		親水性 乾燥サイクル 後の親水性	耐食性 平板	成形性 コルゲート
	樹脂系 (樹脂) 放電	コロナ 放電	表面張力 (dyne/cm)	樹脂系 (樹脂) 放電			
1 本発明例	ポリエチル 樹脂系(1μm)	有	56以上	ポリアクリル アミド(1μm)	ナシ	5サイクル後より 水はじき発生	○ ○ 28
2	エポキシ 樹脂系(1μm)	無	無	ポリアクリル 酸(1μm)	無	5サイクル後より 水はじき発生	○ ○ 31
3	フェノール 樹脂系(1μm)	無	無	ポリビニルアルコール (1μm)	無	5サイクル後より 水はじき発生	○ ○ 33
4	エポキシ 樹脂系(1μm)	無	無	ポリアクリル酸/ケイ 酸ソーダ 3号=1/3(0.2μm)	無	5サイクル後より 水はじき発生	○ ○ 31
5	エポキシ 樹脂系(1μm)	無	無	ポリアクリル酸 (1μm)	(NH ₄) ₂ [Zr(OH) ₄]CO ₃ 5%	20サイクル 良好	○ ○ 33
6	フェノール 樹脂系(1μm)	無	無	ポリビニルアルコール (1μm)	(NH ₄) ₂ Ti(OH) ₄ CO ₃ 5%	無	○ ○ 29
7	スチレンマイレン 共重合体/ケイ酸 ソーダ3号=1/3(0.2μm)	無	無	同上	無	○ ○ 35	
8 比較例	ポリエチル 樹脂系(1μm)	ナシ	40	ポリアクリルアミド (1μm)	ナシ	1サイクル後より 水はじき発生	○ ○ —
9	無	無	無	—	(NH ₄) ₂ [Zr(OH) ₄]CO ₃ 5%	—	○ ○ —
10	無	無	無	ポリアクリル酸/ ケイ酸ソーダ3号=1/3 (0.2μm)	ナシ	—	○ ○ —
11	無	無	無	—	(NH ₄) ₂ Ti(OH) ₄ CO ₃ 5%	—	○ ○ —
12	無	無	無	ペーマイト (5mg/dm ²)	—	20サイクル良好	丸食発生 × 45
13	クロム墨クロメート Cr量=80mg/dm ²	ポリアクリル酸/ケイ酸ソーダ3号=1/3(0.2μm)	無	—	—	—	丸食発生 × 40
14	無	無	無	無	無	全面腐食 ×	全面腐食 × 33

第1表中、No.1～No.7が本発明例であり、No.8～No.14が比較例であり、No.1.2とNo.1.3は従来材である。

同表より、第1層の耐食性皮膜にコロナ放電処理を施さないで第2層の親水性皮膜を設けた場合(No.8～No.11)は、乾湿サイクルが1サイクルで水はじきが発生するのに対し、コロナ放電処理を施した場合は、本発明例No.1～No.4に示される如く、かなり長く親水性が持続され、更に金属塩を架橋剤として添加した場合には、本発明例No.5～No.7に示される如く、乾湿サイクルを20サイクル以上行っても親水性が低下しないことが判る。

一方、従来材の比較例No.1.2とNo.1.3は、皮膜のすべてが無機系皮膜の場合であり、親水性は良好なもの、成形品の耐食性及び成形性が劣っている。勿論、無処理材No.1.4は親水性、耐食性のいずれも劣っている。

(発明の効果)

以上詳述したように、本発明に係る熱交換器用

表面処理アルミニウムフィン材は、上述した如く従来の水ガラス系処理、ペーマイト処理系と同等の親水持続性を有するが、更には優れた耐食性及び成形性を有しているので、従来材に比較して加工後も耐食性が低下せず、また加工割れなどが少なく、優れた加工性を有する効果がある。

特許出願人 株式会社神戸製鋼所
代理人弁理士 中 村 尚